

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-283520

(43) 公開日 平成6年(1994)10月7日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01L 21/316  
21/90

識別記号

庁内整理番号

X 7352-4M  
K 7514-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平5-68857

(22) 出願日 平成5年(1993)3月26日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 中野 正

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 太田 与洋

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

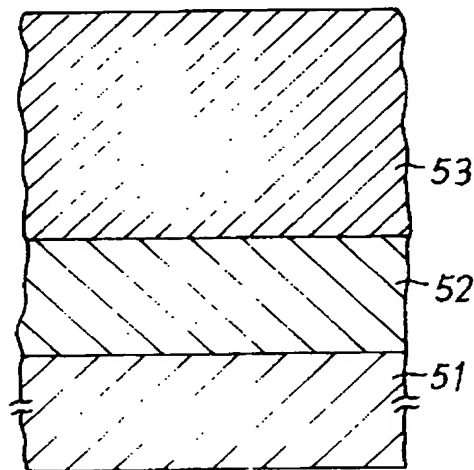
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【目的】 絶縁膜として埋め込み性が良好であるとともにボイドを有しない、しかも膜中の含水率の小さい優れた膜質のものを形成する。

【構成】 半導体層の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地52の表面を有機化合物で処理した後、有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長により絶縁膜53を形成する。この絶縁膜53を形成後は、プラズマ処理、UV-O<sub>3</sub>又はアニール処理からなる後処理を施す。このように下地を有機化合物で処理し、絶縁膜を形成したのちに後処理を施すことにより、絶縁膜中の含水率が効果的に低減できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、絶縁膜を形成しようとする下地表面を有機化合物で処理し、しかる後に有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長により前記絶縁膜を形成し、次いでこの絶縁膜中の含水量を減少させる後処理を施すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 有機化合物が、脂肪族飽和一価アルコール、脂肪族不飽和一価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族飽和多価アルコール、アルデヒド、エーテル、ケトン、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 後処理が、プラズマ処理である請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 後処理が、UV-O<sub>2</sub> 処理である請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 後処理が、加熱を施すアニール処理である請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 絶縁膜を形成しようとする半導体ウェファに有機化合物の処理を施す前処理装置と、有機化合物処理後の半導体ウェファに化学気相成長により絶縁膜を形成する気相成長装置と、化学気相成長処理後の半導体ウェファにプラズマ処理、UV-O<sub>2</sub> 処理、アニール処理から選ばれた一つの後処理を施す後処理装置とを、搬送手段を介して連設したことを特徴とする半導体装置の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体装置の製造方法、特に半導体基体と第 1 層金属配線との間の 1 次絶縁膜、金属配線間の層間絶縁膜およびパッシベーション膜として作用する最終絶縁膜や電界効果トランジスタのゲートのサイドウォールとして使用することができる絶縁膜を化学気相成長により形成する方法及びこの半導体装置の製造に供して好適な製造装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、VLSI デバイスの高集積化、高密度化が急速に進み、半導体加工技術はサブミクロン加工が必須のものとなってきている。サブミクロン加工が進むに伴って半導体基体表面の凹凸はますます激しくなり、アスペクト比が大きくなり、この凹凸がデバイス製造上の制約となってきている。このような問題の解決のために最も強く望まれているのが、層間絶縁膜の平坦化技術である。

【0003】 サブミクロンデバイス用の層間絶縁膜に要求される特性としては、サブミクロンオーダーのスペースを形成すること及び高アスペクト比を持つパターンに対する優れたステップカバレッジを実現することなどが

ある。このような要求を満たす層間絶縁膜の形成方法として有機シラン及び無機シランを原料ガスに用いる化学気相成長法(CVD法)が知られている。また、CVD 法としてはプラズマ CVD 法、常圧 CVD 法、減圧 CVD 法、加圧 CVD 法、光励起 CVD 法などが従来より提案されている。

【0004】 これらの内、有機シランを原料ガスとし、これにオゾンガスを加えて常圧 CVD 法で形成した絶縁膜、すなわち常圧オゾン-有機シラン CVD シリコン酸化膜は、その平坦性が特に優れていることから最も期待されている方法の一つである。このようなオゾン-有機シランの混合ガスを用いる常圧 CVD 法は、例えば特開昭 61-77695 号公報や「電気化学」56, No. 7(1988), 527 ~ 532 頁などに記載されている。有機シランとしては TEOS(tetraethoxyorthosilicate), TMOS(tetramethoxyorthosilicate), OMCTS(octamethylcyclotetrasiloxane), HMDS(hexamethyldisiloxane), TMCTS(tetramethylcyclotetrasiloxane), SOB(trimethylsilyl borate), DADBS(diacetoxydi-tertiary-butoxysilane), SOP(trimethylsilyl phosphate)などが知られている。

【0005】 また、最終保護膜として用いられる絶縁膜においても、VLSI デバイスの高集積化、高密度化に伴い、その平坦性と、素子の信頼性に影響を与える膜質の向上が強く要求されている。これは主に素子外部からの水分等の侵入を防ぐためである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の有機シランを原料ガスとする CVD 法による絶縁膜の形成方法においては、成膜速度の下地依存性により、下地材質によっては段差間(配線間)の埋め込み性が悪くなるとともに膜中にボイドが発生するという欠点がある。特に素子構造が微細化されるに伴ってアスペクト比の大きな段差が形成されるようになるので、このようなボイドが発生される可能性が大きくなっている。このように有機シラン-CVD 膜が大きな下地依存性を有することは、例えば平成 3 年に発行された「電気学会論文 A」, 111 巻 7 号の 652 ~ 658 頁に記載されている。このように埋め込み性が悪化したりボイドが形成されると、配線間のリーク電流が増加したりして素子特性に悪影響を及ぼすことになる。

【0007】 さらに、従来の有機シランを用いた CVD 膜は、膜中に水分等を含む多量の炭素化合物(未反応物)が混入しているため、膜質が悪く、耐吸湿性が悪いとともにクラックが発生する欠点がある。また膜中の水分は、ピアポイズニング、Al 配線のコロージョン、ホットキャリア耐性の劣化、誘電率の増加(信号の遅延)等を招いてしまう。耐吸湿性を補うために厚膜とすると膜中に一層クラックが発生し易くなり、素子の信頼性を損なう欠点がある。

【0008】 上述した従来の絶縁膜の形成方法の欠点を軽減するために、下地表面のプラズマ酸化膜を N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>

等のガスを用いてプラズマ処理し、その後で有機シランによる常圧CVD膜を形成することが提案されているが、プラズマダメージの問題が懸念されているうえに、アスペクト比の大きな段差をもつパターン上に成膜するとキーホールが発生するという問題がある。

【0009】この発明の目的は、上述した従来の絶縁膜形成方法の欠点を解消し、プラズマダメージを与えることなく、段差間の埋め込み性及び膜中のボイドの解消において優れており、特にサブミクロンデバイスの絶縁膜として使用するのに有効であるとともに優れた膜質を有し、クラックの発生もなく、しかも製造工程を減らすことによってスループットを向上することができる絶縁膜の形成方法を、その有利な製造装置とともに提案しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明による半導体装置の製造方法は、半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、絶縁膜を形成しようとする下地表面を有機化合物で処理し、しかる後に有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長により前記絶縁膜を形成し、次いでこの絶縁膜中の含水量を減少させる後処理を施すことを特徴とするものである。

【0011】この後処理の具体例としては、プラズマ処理、UV-O<sub>2</sub>処理及び加熱を施すアニール処理がある。

【0012】また、この発明の半導体装置の製造装置は、絶縁膜を形成しようとする半導体ウェファに有機化合物の処理を施す前処理装置と、有機化合物処理後の半導体ウェファに化学気相成長により絶縁膜を形成する気相成長装置と、化学気相成長処理後の半導体ウェファにプラズマ処理、UV-O<sub>2</sub>処理、アニール処理から選ばれた一つの後処理を施す後処理装置とを、搬送手段を介して連設したことを特徴とするものである。

【0013】さらに有機化合物としては、脂肪族飽和一価アルコール、脂肪族不飽和一価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族飽和多価アルコール、アルデヒド、エーテル、ケトン、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物から選ばれる1種又は2種以上が挙げられ、具体的には以下のような物質を用いることができる。

【0014】脂肪族飽和一価アルコール類：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール

【0015】脂肪族不飽和一価アルコール類：アリルアルコール、プロパギルアルコール、2-メチル-3-ブテン-2-オール

【0016】芳香族アルコール類：ベンジルアルコール、フルフリルアルコール

【0017】脂肪族飽和多価アルコール類及びその誘導体：エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル

【0018】アルデヒド：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール

【0019】エーテル：ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコール

【0020】ケトン・ケトアルコール：アセトン、2-ブタノン、ジアセトンアルコール、γ-ブチロラクトン、炭酸プロピレン

【0021】カルボン酸：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、乳酸エチル

【0022】ニトロアルカン：ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン

【0023】アミン：エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アリルアミン、アニリン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリnプロピルアミン、トリnブチルアミン

【0024】アシルニトリル類：アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベンゾニトリル

【0025】酸アミド：ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、

【0026】複素環式化合物：ピリジン、キノリン、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン

【0027】この発明においては、このような有機化合物の1種で下地処理するか又は2種以上の有機化合物で同時もしくは順次に処理することができる。

【0028】また、前記有機けい素化合物としてはTEOS、TMOS、OMTCS、HMDS、SOB、DADBS、SOPなどを代表例とする以下の有機けい素化合物が挙げられる。

【0029】テトラアルコキシシランとして次のとおり：テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラnプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラnブトキシシラン

【0030】アルキルアルコキシシランとして次のとおり：メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ $n$ プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ $n$ プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ $n$ プロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン

【0031】ポリシロキサンとして：テトラキス（ジメチルシロキシ）シラン

【0032】シクロシロキサンとして次のとおり：オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシクロトリシロキサン

【0033】ジシロキサンとして次のとおり：ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、テトラメチルジメトキシジシロキサン、ジメチルテトラメトキシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン

【0034】アルキルシランとして次のとおり：モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、アリルトリメチルシラン

ヘキサメチルジシラン

【0035】シリルアミンとして次のとおり：ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン

【0036】シラン窒素誘導体として次のとおり：アミノプロピルトリエトキシシラン

トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナイド

【0037】シラザンとして次のとおり：ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン

オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン

【0038】ハロゲン化シラン及び誘導体として次のとおり：トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリ $n$ プロピルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロプロピルメチルジクロロシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン

ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシリルアイオダイド。

【0039】さらに、有機けい素化合物としては、トリス（トリメチルシロキシ）ボラン(SOB)、トリス（トリメチルシロキシ）ホスホリル(SOP)、ジアセトキシジtert-ブトキシシラン(DADBS)なども用いることができる。

【0040】この発明においては、上述した有機ケイ素化合物を単独で用いるかあるいは2以上の有機ケイ素化合物を混合して用いることができる。混合して用いる場合の混合割合は適当に定めれば良い。

【0041】また、下地表面の有機物処理は、半導体ウェファをスピンさせながら塗布するスピンコート処理（塗布処理）、有機化合物の蒸気を半導体ウェファに吹き付ける蒸気処理、半導体ウェファを有機化合物の溶液中に浸漬する浸漬処理、有機化合物の溶液をスプレーするスプレー処理、有機化合物の液膜に半導体基板を通過させるカーテンフローコート処理など種々の処理法が可能であるが、いずれも簡単に実施することができる。特にスピンコート法が有機化合物の消費量が少なく、均一な塗布ができ、乾燥も同時にできることから最も好適である。

【0042】

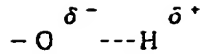
【作用】このようなこの発明による半導体装置の製造方法によれば、有機けい素化合物を原料ガスとするCVD法によって絶縁膜を形成する前に、下地表面を前述の有機化合物で処理（以下有機物処理とも云う）するという、極めて簡単な処理を行うことによって下地依存性を大幅に緩和することができ、埋め込み性及び平坦性に優れているとともにクラックやボイドのない優れた膜質を有する絶縁膜を形成することができ、しかも製造装置が簡単となるとともにスループットも改善されることになる。

【0043】このように下地表面を有機物処理することによって段差間への埋め込み性が良好で膜質の良好な絶縁膜が形成される理由は明確には解明できていないが、次のように考えることができる。

【0044】1. 下地絶縁膜表面のエタノール処理による変成

絶縁膜として使われる $\text{SiH}_4$ あるいはTEOSベースのプラズマCVD酸化膜や熱CVD酸化膜、 $\text{Si}$ の熱酸化膜はいずれも非晶質の $\text{SiO}_2$ あるいは $\text{SiO}_2$ に近い組成のものである。非晶質 $\text{SiO}_2$ の最表面は、プロセス中あるいは大気雰囲気中の水によって容易に水和され、 $\text{Si-OH}$ のシラノール型の構造となることが多い。表面に存在する $\text{Si-OH}$ は、電気陰性度の高い $\text{Si}$ 側に電子が引きつけられているため、全体として

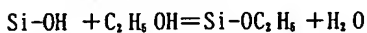
【化1】



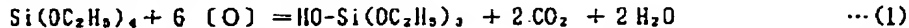
の形に強く分極しており、大きな双極子モーメントを持っている。Si-OH には、この分極のために極性の高い分子である水やアルコールなどを強く吸着する性質がある。比表面積を大きくすることでSi-OH の吸着能を最大限に高めた重要な応用例が乾燥剤のシリカゲルである。

【0045】表面がSi-OH で覆われているSiO<sub>2</sub> 質の絶縁膜に、気体の有機化合物を吹き付けたり、液体の有機化合物を塗布や浸漬して作用させることを想定する。多くの有機化合物はSi-OH の分極の作用で表面に吸着されるが、その吸着される強さは有機化合物の側の極性で異なってくる。シクロヘキサンやベンゼン等の無極性物質は表面に吸着されにくく、低級アルコールやアセトニトリル、低級カルボン酸など高い極性の物質は強く吸着される。中程度の極性を有するジオキサンやケトン類はその中間の強さで吸着されると予想される。

【0046】一方、Si-OH は、プロトンを放出するLewis 酸としても働き、他の活性な水酸基を持つ有機化合物と相互作用する。典型的な例がアルコールとの間で起きるアルコキシ基の交換反応であり、例えばエタノール：C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとの間で

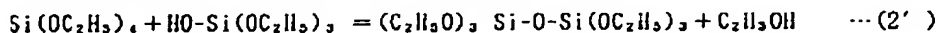
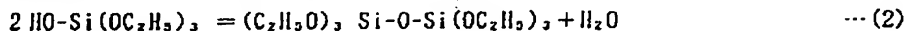


のようなエステル化反応が起こる。ここで形成されるSi

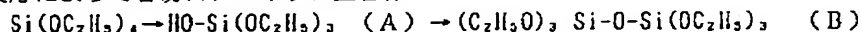


すなわちSiに結合しているエトキシ基が酸素原子による酸化を受けて分解し、シラノールを残す反応である。

(1) 式では最終的な酸化生成物をCO<sub>2</sub> とH<sub>2</sub>O としたが、実際にはその中間段階として、エタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、メタノール (CH<sub>3</sub>OH)、アセトアルデヒド (CH<sub>3</sub>CHO)、フォルムアルデヒド (HCHO)、酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH)、ギ酸 (HCOOH) などを経由するものと考えられる。



気相中でのシラノールの寿命は一般に短いと考えられるので、シラノール中間体 (A) は、比較的短命で、(2)、(2') などの縮合反応によって容易にシロキサン重合体



【0050】シラノール中間体 (A) は分子内に活性なSi-OH 基をもっているため高活性であり、重合しやすいという性質がある他、分子内の分極も大きく、基板表面に対して吸着されやすい。一方シロキサン中間体 (B) は、低活性であり、また高沸点・低蒸気圧なので成膜温度程度では液状になっている可能性が高い。分極も小さいので吸着はされにくいと考えられる。

【0051】したがってシラノール中間体 (A) が成膜に主に寄与する機構においては、(A) の基板表面への吸着が速やかに起こり、次いで吸着された分子の余った

-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> の結合は極めて強固であり、Siの自然酸化膜の上に形成されたSi-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> は400 ℃の酸化性雰囲気でも数十分以上の寿命を有する。

【0047】したがって、有機化合物による気相あるいは液相での処理によって、当該有機化合物分子の化学的吸着が起こり、さらにエタノールのようなアルコール類による処理ではエステル化反応も起こるものと考えられる。いずれにしても、このように吸着しないしはエステル化されたシラノールは、以後吸着能力を失い、不活性な表面状態に変わることになる。絶縁膜表面への吸着の強さの程度を評価するには、吸着化学種の脱離温度が目安となり、概ね吸着化学種の極性と同じ傾向になるが、エステル化反応を起こすようなアルコール類では特に高い脱離温度を示す。

【0048】2. O<sub>3</sub>-TEOS 系の気相化学反応と気相中成膜化学種

O<sub>3</sub>-TEOS の熱CVD 反応では、成膜に寄与する二種類の中間化学物質 (成膜化学種) が気相中に存在するとされている。一つはシラノール基を有するもの：HO-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、(A) で、次のようなTEOS (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) と原子状酸素 [O] の化学反応で生成すると考えられる。なお、TEOSとO<sub>3</sub>は直接は反応せず、反応の開始はO<sub>3</sub>の熱分解で発生する原子状酸素 [O] から起こるとされている。

【化2】

【0049】もう一つの間体は、シロキサン重合体：(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>Si-O-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (B) である。これば上記 (1) 式で生成するシラノール中間体 (A) の縮合によって (2) あるいは (2') のような反応によって形成されるものと考えられる。

【化3】

(B) に変化するものと考えられる。

【化4】

エトキシ基のオゾン酸化によるポリシラノール (Si(OH)<sub>n</sub>, n>1) 化、そして生成したシラノールが新たな吸着サイトとなり、ここへ気相中成膜種 (A) が再び吸着する、というように進むと考えられる (吸着-分解機構)。(A) は反応活性であるために中間体のライフタイムが短く、付着係数が大きくなり、(A) の供給されやすい部位への吸着が高速に起こり、ステップカバレージは悪化することになる。またシラノールがそのまま膜内残存する確率も上がるので、膜質やその均一性は相対的に悪く、表面などに吸着される水分量も多い傾向にあ

る。

【0052】これと対照的にシロキサン重合体中間体(B)が成膜に主に寄与する場合、吸着が起こりにくい  
ため、基板表面への重合体の界面張力による拡散(流動)が成膜を支配するものと考えられる。表面に拡がった重合体は再度オゾン酸化によるシラノール化と重合を受けるが、表面に現れるフリーのシラノール密度は小さいと考えられるので、気相中成膜種(B)は再び流動で堆積されると考えられる(重合-流動機構)。中間体(B)のライフタイムが長いので、ステップカバレッジが上がり、フローライクな形状となる。膜表面及び内部の残存シラノールは減少するため、膜質は相対的に良くなる。

【0053】(A)、(B)いずれの中間体が支配するにおいても、熱あるいは過剰のオゾンによって堆積された化学種は最終的に分解・酸化されてSi-O-Siのネットワークを形成し、化学量論比に近い非晶質SiO<sub>2</sub>に近づく。ただし、(A)、(B)のどちらか一方だけが成膜に関与するということではなく、常に2種の化学種が関与していると考えられ、オゾン濃度や成膜温度などの成膜パラメータや下地の表面状態によって(A)、(B)の成膜に関与するバランスが変化するものと考えられる。

【0054】3. 下地の表面状態と気相化学反応の関係  
上記メカニズムの説明から明らかなように、気相中の成膜化学種のバランスによって成膜後の形状は大きな変化を受けることがわかる。基板にSi-OH吸着サイトが高い密度で分布している場合、気相中化学種のうち、シラノール中間体(A)はその大きな分極のため、重合反応を待たずに直ちに表面に吸着されるものと考えられる。吸着されたシラノールは、直ちにオゾンあるいは熱による酸化を受けて新たな吸着サイトとなりうるシラノールが生成したり、他のシラノール中間体(A)による付加を受けることで、以後ずっと(A)が支配的な吸着-分解機構による膜堆積が継続して進行する。シロキサン重合体(B)による堆積も、割合は少ないが(A)と平行して進行すると考えられ、二つの成膜種の混在による膜質の局所的な変動が起こり、これがBHFでエッチングしたときのむらの原因となっている可能性がある。エタノール未処理の酸化膜上でのO<sub>3</sub>-TEOSの成膜機構はこのタイプだろうと考えている。

【0055】下地絶縁膜を有機化合物で処理し、吸着活性なシラノールを全て潰した場合、シラノール中間体(A)が基板に吸着されることはなくなる。したがって気相中での滞留時間が伸び、シロキサン重合体(B)に変化する確率が上がるため、気相中成膜化学種の中で(B)の割合が高くなる。(B)のシロキサン重合体は、基板表面を界面張力によって覆うように拡がる。この重合体は活性なシラノールをもっていないので、膜表面が(B)で一度覆われると、シラノール中間体(A)は以降も吸着されず、以後の堆積は全てシロキサン重合

体(B)の流動が主体となって進行することになる。

【0056】すなわち、成膜前の基板の状態は、後の成膜機構に最後まで決定的な影響を与えうることになる。有機化合物による成膜前処理は、上記メカニズムから推測されることによれば、活性吸着サイトにすべて吸着されれば完全な効果が得られ、約400℃の成膜温度において脱離されない化合物ならばいずれでも構わないのであるが、極性の高いアセトニトリルやエステル化作用のある低級アルコールは、この成膜温度においても脱離されず安定に残存しており、最も適切なものであろうと考えられる。

【0057】ただし、界面張力によってシロキサン重合体が流動する最も初期の過程において、重合体と基板表面の間の界面張力の絶対値は、最終のフロー形状に影響を与える可能性が高い。すなわち重合体と処理済み基板の濡れ性が問題となり、有機化合物の処理によって、重合体に良く濡れる化学種を吸着あるいはエステル化させることが、良いフロー形状を得るためには望ましい。重合体と同一の官能基を持つエタノールや2-エトキシエタノールによる処理が実際にも好ましい結果を与えているのも、そのためであろう。上述したところは理論及び実験の結果に基づいたものではあるが、あくまでも推論であり、この発明はこのような推論によって技術的範囲が限定されるものではないことは勿論である。

【0058】以上、説明したように、絶縁膜を形成しようとする下地表面を有機化合物で処理することによって、下地依存性を大幅に緩和することができ、埋め込み性及び平坦性に優れているとともにクラックやボイドのない優れた膜質を有する絶縁膜を形成することができるようになった。

【0059】しかしながら、かような有機化合物の処理後に形成した絶縁膜であっても、下地やプロセス条件によっては膜中に残存する水素原子に由来して、水分が含水率高く残存する場合があります、さらなる含水率の低減を安定して得ることが望まれていた。そこで発明者らは、さらに研究を重ねた結果、かかる絶縁膜の形成後に、膜中の水素、炭素を減少させ、また新しく水を吸収、吸着するポイントを不活性化するための後処理を施すことが、絶縁膜中の含水率の低減に有効であることを見だし、この発明を完成させるに至ったのである。

【0060】このような後処理の具体例としては、プラズマ処理、UV-O<sub>3</sub>処理及び加熱を施すアニール処理がある。プラズマ処理の好適な条件としては、例えば、平行平板型のプラズマ装置を用いて、NH<sub>3</sub>等の原料ガス(原料ガスは、Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>など特に限定されない)を流量1~100 sccm程度に供給し、RFパワー密度0.1~10W/cm<sup>2</sup>でプラズマを発生させて、200~400℃程度に加熱した基板に30秒~3分間照射するものである。雰囲気圧力については、プラズマ放電が維持できる圧力であれば良く、特に限定するものではない。RFパワー密度が0.1



W/cm<sup>2</sup>未満だと効果に乏しく、10 W/cm<sup>2</sup>を超えると効果が飽和する。さらに処理時間は10秒以上で効果が見られ、10分間で効果が飽和する。

【0061】またUV-O<sub>3</sub>処理の好適な条件としては、低圧水銀灯を光源としたUV照射装置内に、酸素ガスの一部をオゾンに変換したガス(1wt%以上のO<sub>3</sub>)を供給しつつ、常圧下あるいは弱い減圧下で、200～300℃程度に加熱した基板に10～1000 W/cm<sup>2</sup>のUVを照射するものである。照射時間は長いほど硬化が高い。

【0062】さらにアニール処理の好適な条件としては、真空或いは不活性ガス雰囲気、圧力10<sup>-5</sup>Torr～常圧の下で、基板を100～500℃で1～30分間、加熱するものである。

【0063】次にこの発明の半導体装置の製造装置について説明する。この発明の装置は、絶縁膜を形成しようとする半導体ウェファに有機化合物の処理を施す装置及び絶縁膜を形成する気相成長装置に加えて、化学気相成長処理後の半導体ウェファに絶縁膜中の含水量を減少させる後処理を施すための装置、具体的にはプラズマ装置、UV-O<sub>3</sub>装置、アニール装置から選ばれた一つの装置を搬送手段を介して配置したものである。

【0064】図1に、この発明による半導体製造装置の要部の一例を線図的平面図で示す。この発明による気相成長装置においては、半導体ウェファに有機化合物の処理を施す前処理装置1、半導体ウェファを一枚ずつ処理して気相成長を行う枚葉式の気相成長装置2及び気相成長処理後の半導体ウェファに後処理を施す後処理装置3を、半導体ウェファ搬送する搬送装置4、5を介して連設する。図示した例においては、前処理装置1に、さらに半導体ウェファ5を複数枚収納したカセット7から半導体ウェファを一枚ずつ取り出して有機化合物処理部8へ搬送する取り出し部9をも設けている。カセット7から半導体ウェファ6を一枚ずつ取り出すための取り出し部9は、半導体ウェファを挟んで把持する一対のフォーク状部材10a、10bを有し、これらを矢印Aで示すように軸10cを中心として回転させるとともに矢印Bで示すように図1の平面内で紙面上下方向に移動できるように構成されている。さらに、図面には示していないが、カセット7と取り出し部9とは図1の平面に垂直な方向に相対的に移動可能となっており、カセットに収納された半導体ウェファ6を次々に取り出せるように構成されている。

【0065】半導体ウェファ6をカセット7から一枚ずつ取り出すための取り出し部9のフォーク状部材10aをカセット7の方向に移動させ、その間に半導体ウェファ6を把持した後、フォーク状部材を有機化合物処理部8の方向へ移動させる。この際、軸10cを中心として180°回転させて、フォーク状部材10aで把持した半導体ウェファ6を有機化合物処理部8に設けたスピコート10上の所定位置に載置する。その後、フォーク状部材10a

を後退させる。

【0066】有機化合物処理部8においては、スピコート10上に載置された半導体ウェファ6を所定速度で回転させると共に、その表面に前述した有機化合物を滴下した後、回転を維持して乾燥させる。図1では、スピコートを用いた例について示しているが、この他、スプレーコート、ディップコート、カーテンフローコート、あるいはペーパーコートであっても良い。

【0067】このようにスピコート10によって有機化合物処理した後、搬送装置4によって気相成長装置2へ搬送するのであるが、図1においては、この搬送装置4には、スピコート10から半導体ウェファ6を取り出してその表裏を反転する反転機構11と、表裏を反転した半導体ウェファ6を気相成長装置2へ搬送する搬送機構12とを設ける。反転機構11はヨーク状部材13aを有し、矢印Cで示すように図1の紙面に平行な平面に平行に移動できるとともにこの平面に平行な軸線13bの回りを矢印Dで示すように180°回転できるように構成されている。したがって、先ず矢印B方向にスピコート10に向けて移動させて有機化合物処理が終了した半導体ウェファ6をフォーク状部材13aの間で把持し、スピコート10から後退させた後、矢印Dで示すように180°回転させることによって半導体ウェファの表裏を反転することができる。

【0068】搬送機構12は、アーム14aの両端に真空吸着チャック14bおよび14cを有し、このアームを矢印Eで示すように左右に移動させるとともに矢印Fで示すように軸14dを中心として180°回転できるように構成する。先ず、アーム14aを左側に移動させて、上述したように反転機構11によって表裏を反転した半導体ウェファ6をチャック14bで吸着した後、軸14dを中心として180°回転させる。さらに、右側に移動させて半導体ウェファ6を気相成長装置2内に搬送し、真空吸着を解除し、気相成長部の半導体ウェファ保持装置へ受け渡す。

【0069】気相成長装置2の構成の一例をその下側に示す。図1では気相成長装置2は常圧CVDリアクタとして構成している。上述したように搬送装置4によって搬送されて来た半導体ウェファ6はヒータ15の下面に保持する。すなわち、このヒータ15の下面にはダクトを開口させ、そこから空気を吸引することによって半導体ウェファを吸着保持できるように構成されている。このヒータ15の下方には整風板16を配置し、反応ガス供給パイプ17を経て半導体ウェファに気相成長のための反応ガスを均等に吹き付けるように構成する。整風板16の周辺をチャンバ18で囲み、その底面には排気ダクト19を連結する。

【0070】気相成長処理後の半導体ウェファは、搬送装置5によって後処理装置3へ搬送するのであるが、図1においては、この搬送装置4に、気相成長装置2から半導体ウェファ6を取り出す搬送機構20と、取り出した

半導体ウェファ 6 の表裏を反転する反転機構 21 と、表裏を反転した半導体ウェファ 6 を後処理装置 3 へ搬送する搬送機構 22 とを設けている。搬送機構 20 は、前述の搬送機構 12 と同様の機構であって、アーム 23a の両端に真空吸着チャック 23b および 23c を有し、このアームを矢印 G で示すように左右に移動させるとともに矢印 H で示すように軸 23d を中心として 180° 回転できるように構成する。まず、アーム 23a を左側に移動させて、気相成長装置 2 内の半導体ウェファをチャック 23b で吸着した後、軸 23d を中心として 180° 回転させる。さらに、右側に移動させて半導体ウェファ 6 を反転機構 22 に受け渡し、真空吸着を解除する。

【0071】反転機構 21 はフォーク状部材 24a を有し、図 1 の紙面に平行な軸線 13b の回りを矢印 I で示すように 180° 回転できるとともに矢印 J で示すように紙面に平行な面内で軸 24b を中心として 90° 回転できるように構成されている。したがって、まず搬送機構 20 から受け渡された半導体ウェファ 6 をフォーク状部材 24a の間で把持し、矢印 I で示すように 180° 回転させて表裏を反転させた後、矢印 J で示すように軸 24b を中心として 90° 回転させて搬送機構 22 に対向させるようにする。

【0072】搬送機構 22 は、半導体ウェファを挟んで把持する一対のフォーク状部材 23a、23b を有し、これらを矢印 K で示すように軸 23c を中心として回転させるとともに矢印 L で示すように図 1 の平面内で紙面上下方向に移動できるように構成されている。まず、搬送機構 22 のフォーク状部材 23a を反転機構 21 の方向に移動させて半導体ウェファ 6 を把持し、次いで軸 23c を中心として 180° 回転させた後、フォーク状部材を後処理装置 3 の方向へ移動させて後処理装置 3 内の所定位置に載置する。その後、フォーク状部材 23a を後退させる。

【0073】後処理装置 3 の構成の一例を図 2 に示す。図 2 (a) はプラズマ装置、同図 (b) は UV (ultra-violet) 照射装置、同図 (c) はアニール装置の例である。図 2 (a) のプラズマ装置は、処理チャンバ 31 内にヒータ 32 を有し、ヒータ 32 の上に載置される半導体ウェファ 6 を所定の温度に加熱可能になっている。また、処理チャンバ 31 には排気ポンプ 33 を接続して、マスフローコントローラ 34 を介して処理チャンバ 31 に供給されるプラズマ原料ガス雰囲気、プラズマを発生させるための所定の減圧下に調整可能になっている。半導体ウェファ 6 の処理面に対向させて高周波電極 35 を平行に配置し、処理チャンバ 31 内に供給されたプラズマ原料ガスをプラズマ化して半導体ウェファ 6 の処理面にプラズマを照射するようになっている。

【0074】図 2 (b) の UV 照射装置は、処理チャンバ 36 内にヒータ 37 を有し、ヒータ 36 の上に載置される半導体ウェファ 6 を所定の温度に加熱可能になっている。また、半導体ウェファ 6 の処理面に対向させてチャンバ 36 外部に設置した低圧水銀灯の UV 光をチャンバに接地した

UV 透過ガラス製の窓を通して半導体ウェファ 6 の処理面に UV 光を照射するようになっている。さらに半導体ウェファ 6 表面まで  $O_3$  ガスを導くために、酸素ガスをオゾナイザ 39 に導入して酸素ガスの一部を  $O_3$  に変換し、この酸素とオゾンとの混合ガスをマスフローコントローラ 40 を介して処理チャンバ 36 内に供給する。

【0075】図 3 (c) のアニール装置は、処理チャンバ 41 内にヒータ 42 を有し、ヒータ 42 の上に載置される半導体ウェファ 6 を所定の温度に加熱可能になっている。また、処理チャンバ 41 内を所定のガス雰囲気にするように、マスフローコントローラ 43 を介して所定のガスを供給してもよい。さらに、処理チャンバ 41 内を減圧にするために排気ポンプ 44 を接続してもよい。

【0076】以上、説明した半導体装置の製造装置は、幾多の変形が可能である。例えば、後処理装置 3 としてのプラズマ装置、UV 照射装置、アニール装置は、図 2 で説明したもの以外であってもよい。また搬送装置 5 は、後処理のために半導体ウェファの反転機構 21 を設けているが、後処理装置 3 が、半導体ウェファの処理面を下向きにして処理するものである場合には、反転機構 21 及び搬送機構 22 は省略することができる。さらに搬送装置 4、5 は、図 1 に示すものに限らず、例えばベルトコンベア搬送、磁気浮上搬送、エアフロー搬送であってもよい。またさらに、前処理装置 1、気相成長装置 2、後処理装置 3、搬送装置 4 及び 5 が実質的に一体となった装置であってもよい。

【0077】ところで、有機化合物処理後に施す、化学気相成長による絶縁膜の形成は、常圧熱 CVD 又は減圧熱 CVD (1 ~ 760 Torr) あるいは光 CVD、プラズマ CVD などが適用できる。特に常圧又は常圧に近い (~400 Torr) 減圧 CVD 法が好適である。一般は枚葉式装置が有利である。原料の有機けい素化合物は、一定温度に加熱されたバブラーに供給し、窒素、酸素、ヘリウムなどをキャリアガスとしてバブリングし、成膜チャンバに輸送する。バブリング後の配管は凝結防止のため、加熱されることが望ましい。また、反応ガスには、酸素、あるいはオゾンを濃度 : 0.1 wt% 以上好ましくは 4 wt% 以上含む酸素ガスを用いる。さらに窒素などの不活性ガスで適宜希釈することも可能である。これら有機けい素化合物と反応ガスとキャリアガスとの流量比は特に限定されない。絶縁膜の成膜温度は 200 ~ 500 °C、好適には 300 ~ 450 °C である。

【0078】

【実施例】 (実施例 1) 図 3 に示すように、半導体素子並びにポリシリコンよりなる配線を形成した Si 基板 51 の上に、膜厚が 4000 Å の PSG 膜 52 を形成した。次に、このシリコンウェファの表面を有機化合物処理としてエタノールで処理した。この例のエタノール処理においては、シリコンウェファをスピニングコートに載せ、1000 rpm で回転させながら 100 ml の流量でエチルアルコールを 2 秒間



塗布したのち、2000 rpmで60秒乾燥させた。次にシリコンウェファを気相成長装置の反応チャンバ内に搬入し、以下の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG53を10000 Åの膜厚に形成した。なお、この明細書では、ガス流量は0℃、1気圧の標準状態での流量を示すものである。

【0079】

【表1】

成膜温度	400℃
成膜圧力	大気圧
成膜時間	545秒
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65℃
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5重量%
キャリアN <sub>2</sub> ガス流量	18 l/min

【0080】かくして得られた膜について、水分量をMEA法(Moisture evolution analysis)で測定した。このMEAによる測定は、基板を50℃/分の昇温速度で加熱してゆき、800℃に達するまでに放出される水の量を測定するものである。その結果、かかる膜の脱離水分量は1.8 wt%であった。この例では、下地として吸湿性の大きいPSG(りん含有ガラス；りんが水との反応性大きい)膜としているため、1.8 wt%の脱離水分量があるが、通常の方法、例えば下地膜として熱酸化膜やプラズマTEOS膜を用いたときには、脱離水分量は、有機化合物処理を施さない場合よりも減少しており、1.8 wt%よりも小さい値である。

【0081】次いで後処理として、プラズマ処理を、平行平板型のプラズマ装置を用い、原料ガスとしてNH<sub>3</sub>ガスを400 sccmで処理チャンバに供給しつつ、雰囲気圧力0.2 Torr、RF周波数50 kHz、RFパワー1 kWの条件でプラズマを発生させて、350℃に加熱した基板に1分間照射したところ、含水率はプラズマ処理前に比べて10分の1に減少した。また、かかる半導体ウェファを1か月間大気中に放置していても水分の吸収は見られなかった。

【0082】(実施例2)図3に示すように、半導体素

子並びにポリシリコンよりなる配線を形成したSi基板51の上に、膜厚が4000 ÅのPSG膜52を形成した。次に、このシリコンウェファの表面を有機化合物処理としてエタノールで処理した。次いでシリコンウェファを気相成長装置の反応チャンバ内に搬入し、オゾン-TEOS CVD NSG53を10000 Åの膜厚に形成した。ここまでは実施例1と同一である。

【0083】次いで後処理としてUV-O<sub>3</sub>処理を、UV-O<sub>3</sub>装置を用いて施した。このUV-O<sub>3</sub>処理としては、低圧水銀灯を光源としたUV照射装置内に、基板を装入し、酸素ガスの一部をオゾンに変換したガス(5 wt%のO<sub>3</sub>)を流量500 sccmで供給しつつ、大気圧下で、300℃に加熱した基板にUVを50秒間照射したものである。かくして得られた膜について、水分量をMEA法で測定したところ、UV-O<sub>3</sub>処理前では1.8 wt%であったのに対して、UV-O<sub>3</sub>処理後では0.4 wt%にまで減少した。また、かかる半導体ウェファを1か月間大気中に放置していても水分の吸収は見られなかった。

【0084】(実施例3)図3に示すように、半導体素子並びにポリシリコンよりなる配線を形成したSi基板51の上に、膜厚が4000 ÅのPSG膜52を形成した。次に、このシリコンウェファの表面を有機化合物処理としてエタノールで処理した。次いでシリコンウェファを気相成長装置の反応チャンバ内に搬入し、オゾン-TEOS CVD NSG53を10000 Åの膜厚に形成した。ここまでは実施例1と同一である。

【0085】次いで後処理としてアニール処理を、アニール装置を用いて施した。このアニール処理としては、基板を処理チャンバ内に装入し、大気圧O<sub>2</sub>雰囲気中、大気圧N<sub>2</sub>雰囲気中及び真空中(40<sup>-4</sup> Torr)の3条件で、いずれも450℃、30分間熱処理を行ったものである。かくして得られた膜について、水分量をMEA法で測定した結果について表2に示す。

【0086】

【表2】

	アニール処理	含水量 (wt%)
比較例	なし	1.8
実施例	あり (O <sub>2</sub> 中)	0.4
	あり (N <sub>2</sub> 中)	0.3
	あり (真空中)	0.1

【0087】表2から明らかなように、アニール処理前 50 では含水量が1.8 wt%であったのに対して、アニール処

理後では、ことごとく減少した。なかでも真空中での処理が最も効果があった。また、かかる半導体ウェファを1か月間大気中に放置していても水分の吸収は見られなかった。

【0088】（比較例）比較例として図3に示すように、半導体素子並びにポリシリコンよりなる配線を形成したSi基板51の上に、膜厚が4000ÅのPSG膜52を形成した。次に、このシリコンウェファの表面に有機化合物処理を施すことなしにシリコンウェファを気相成長装置の反応チャンバ内に搬入し、以下の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG53を10000 Åの膜厚に形成した。なお、この明細書では、ガス流量は0℃、1気圧の標準状態での流量を示すものである。

【0089】

【表3】

成膜温度	400℃
成膜圧力	大気圧
成膜時間	545秒
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65℃
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5重量%
キャリアN <sub>2</sub> ガス流量	18 l/min
かくして得られた膜について、水分量をMEA法で測定したところ、かかる膜の脱離水分量は2.4wt%であった。	

【0090】

【発明の効果】 上述したように、この発明による半導体

装置の製造方法においては、化学気相成長法によって絶縁膜を形成する前に、下地表面を有機物処理するといったきわめて簡単な処理によって高アスペクト比の段差への埋め込み性や平坦性が良く、内部にボイドもなく、しかも水分の含有量も少ない良質の絶縁膜を形成することができる。また絶縁膜の形成後には、プラズマ処理、UV-O<sub>2</sub>処理、又はアニール処理からなる後処理を施すことにより、膜中の含水率をさらに低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明による半導体製造装置の1実施例の構成を示す線図的平面図である。

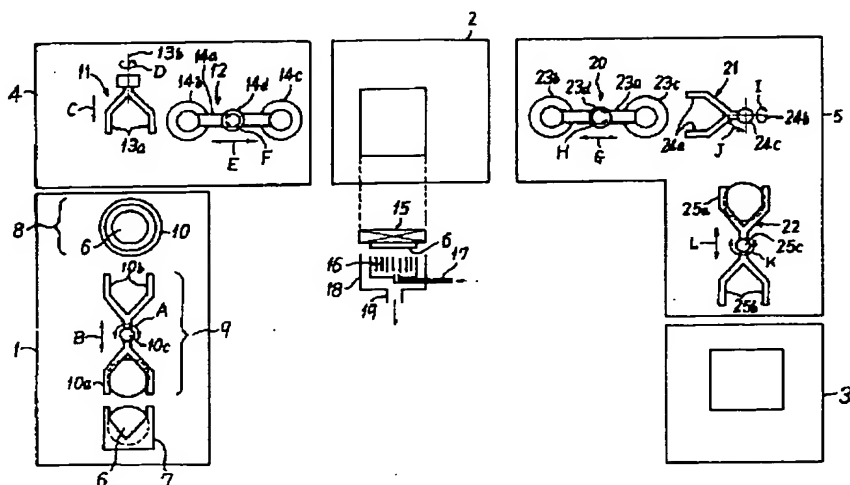
【図2】 この発明の後処理装置の例を示す模式図である。

【図3】 この発明による半導体装置の製造方法の第1の実施例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

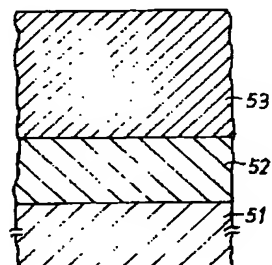
【符号の説明】

- 1 前処理装置
- 20 気相成長装置
- 3 後処理装置
- 4 搬送装置
- 5 搬送装置
- 51 シリコン基板
- 52 PSG膜
- 53 オゾン-TEOS CVD NSG膜

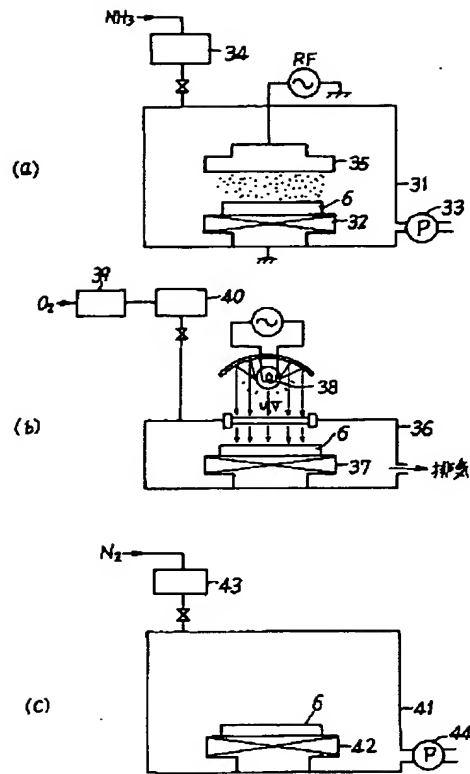
【図1】



【図3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 神力 博  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 佐藤 伸良  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内